



特 許 願 (A)

昭和 47 年 12 月

(1,000)

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称
炭素繊維の処理方法
2. 発明者
広島県大竹市黒川 3 丁目 1 の 3 高 橋 宏 治
(ほか 1 名)

3. 特許出願人
〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
電 話 (272) 4321 (大代表)
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 清水 喜三郎 敬

4. 代 理 人
〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁理士 吉 沢 敏 夫

5. 添付書類の目録
(1) 明 細 書 1 通
(2) 図 面 1 通
(3) 願 書 副 本 1 通
(4) 委 任 状 1 通



明 細 書 48 002557

方 式 査 査 (月)

1. 発明の名称
炭素繊維の処理方法

2. 特許請求の範囲

耐熱性熱硬化性樹脂 / 部と一般式 $R(OH)_x$ $x=1$ 又は $x=2$ (式中、R はハロゲン、ビニル基、エポキシシクロアルキル基、グリシドキシ基、アタリロキシ基、アミノアルキル基、エチレンジアミン基またはメルカプト基、x は 0 ~ 4 の整数) で表わされるアルキルシラン類 / 0 ~ 150 部 (容積表示) との混合物を含む水性エマルジョンを炭素繊維に接触せしめることを特徴とする炭素繊維の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は炭素繊維の処理方法に係わり、さらに詳しくは炭素繊維の毛羽立ちを防止して成形時のハンドリングを容易ならしめる方法に関する。

(1)

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ①特開昭 49-06697
- ④公開日 昭49.(1974) 8. 20
- ②特願昭 48-2557
- ②出願日 昭47.(1972) 12. 25
- 審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6347 47

⑤日本分類

48 D0

炭素繊維は弾性率および強度が極めて大きい上に密度が小さいので、軽量で機械的特性の優れた材料を必要とする分野で補強用材料として使われていることは周知の事実である。この場合問題となるのはハンドリング性である。ハンドリングは炭素繊維を衝刺、ガラス等のセラミックスおよび金属に充て込んで成形するときに炭素繊維を取扱い操作を指称するが、炭素繊維は一般にハンドリング性に欠けるという欠点がある。その最大の原因は炭素繊維の弾度が小さいことに起因しており、その傾向は弾性率が高い粗繊維になる。例えば通常補強用繊維として用いられているガラス繊維の弾度は少くとも 30 であるが、高強力炭素繊維では高々 10 でありさらに高弾性炭素繊維では 0.1 前後となる。また多くの場合、炭素繊維はトウ状で取扱い何らかの形態保持用の処理が必要である。例えばフィラメント数が少ない場合は加捻されるが、弾度が小さいために単位長さ当りの捻り数を多くすることは好ましくない、またフィラメント数

(2)

特開 昭49-86697 (2)

が多い場合は加熱すると成形体の表面に繊維束に起因する凹凸が見られるので好ましくない。

したがって炭素繊維は一般に単位長当りの熱り数の少ない状態で取扱われる事が多いが、その場合、伸度が小さいので例えば成形時の繊維とガイドローラーとの摩擦、あるいは度重なる屈曲操作等により毛羽が著しく発生する。毛羽が存在する状態で成形した場合、繊維集合体に局部的に張力が付与されるために所定の成形張力を加えると、はなはたしいときには繊維全体が切断する。また毛羽のためにマトリックスの樹脂、セラミックスまたは金属が繊維を充分にぬらすことが出来ず成形体中に空孔が生じ、したがって機械的性質が劣悪なものしか得られない。

炭素繊維の前記欠点を解消するために熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂の溶剤に炭素繊維を浸漬する方法が提案されている。しかしながらこの方法は炭素を載の表面に単に樹脂を物理的に吸着せしめるだけであり、度重なる屈曲操作により単繊維が分離して毛羽が発生する欠点を
(3)

する様に連続的に処理することにある。

本発明は耐熱性熱硬化性樹脂/部とアルキルシラン類/部(容積表示)との混合液を含む水性エマルジョンを炭素繊維に接触せしめることからなる炭素繊維の処理方法にある。

本発明に用いられる炭素繊維とはセルローズ、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル等の高分子を出発原料として炭素繊維を前駆体としてこれに耐炭化処理を施し、さらに不活性ガス中で1300℃以上に加熱して得られる繊維、さらに炭化処理時の表面処理を施して得られる繊維を指称する。炭素繊維の形態はトウ、フィラメント、ヤーン、ストランド、テープ、クロス等連続したものでもよいが、これらに限定される必要はない。

本発明における水性エマルジョンを炭素繊維に接触せしめることにより発明の目的は達成される。エマルジョンの成分中には少なくとも耐熱性熱硬化性樹脂とアルキルシラン類の各々/部が存在する必要がある。耐熱性熱硬化性樹脂と

(4)

有する。さらにこの方法においては一般に不燃溶剤を使用するために、発生ガスの処理および防臭対策が必要となり、工業的には不利と見なされる。とくに前記処理は炭素化、黒鉛化または表面処理工程と隣接して行われることが得策とされているために前記処理および対策に余分の設備が必要となる欠点を有する。

また、一般に溶剤として水を使うことが工業的には得策であるが、その場合は用いられる樹脂が限定される。とくに水溶性の樹脂は一般に耐熱性が低く炭素繊維の用途を極めて限定することになり前記方法には用いられない。

本発明者等は以上の如き点に鑑み、炭素繊維の欠点を解消する方法を鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。すなわち本発明の目的とするところは耐熱性を有し、しかも炭素繊維と化学的結合能を有する処理剤を用いることにより炭素繊維の毛羽立ちを防止して成形時のハンドリングを容易ならしめることにある。さらに本発明の目的は炭素繊維を工業的に製造
(5)

しては、エポキシ、不飽和ポリエステル、フェノール、ポリイミド等繊維強化材料のマトリックスに用いられるものを用いるのが好ましい。

また本発明に用いられるアルキルシラン類とは、一般式 $R(OH)_2 - SiX_2$ (ここでRはハロゲン、ビニル基、エポキシシクロアルキル基、クリシドキシ基、アクリロキシ基、アミノアリル基、エチレンジアミン基またはメルカプト基、Xはハロゲンまたはアルコキシ基、nは0~4の整数)で表わされるもので、例えばアークロロエチルトリメトキシシラン、アークロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン化アルキルトリアルコキシシラン化合物、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス-β-メトキシエトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン化合物、β-3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、β-3,4-エポキシシクロヘキシルプロピルトリエトキシシラン、γ-3,4-エポキシシクロヘキシルプロピルトリエトキシシラン、

(6)

β-4,5-エポキシシクロヘブチルエチルトリメトキシシラン等のエポキシシクロアルキルアルキルトリアルコキシシラン化合物、α-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-グリシドオキシプロピルトリエトキシシラン、β-α-グリシドキシエチルトリブトキシシラン等のグリシドキシアルキルトリアルコキシシラン化合物、α-メタクリロキシビロビルトリメトキシシラン、α-エタクリロキシビロビルトリメトキシシラン、α-アクリロキシビロビルトリエトキシシラン、β-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン等のアクリロキシアルキルトリアルコキシシラン化合物、α-アミノエチルトリエトキシシラン、α-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノアルキルトリアルコキシシラン化合物、ジメトキシメチルシリルプロピルエチレンジアミン、トリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン等のトリアルコキシシリルアルキルエチレンジアミン化合物、およびα-メルカプトエチルトリメトキシシラン、α-メ

(7)

ルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン化合物、およびこれら化合物の類似化合物等である。これらの化合物は必ずしも、種類に限定されることではないが、熱硬化性樹脂との化合物親和性または相溶性が良好であることが好ましい。

前記耐熱性熱硬化性樹脂のみでは水に溶解または分散することはできないが、熱硬化性樹脂と化学的親和性または相溶性の良好なアルキルシラン類と混合することにより、水に分散することが可能となる。しかも炭素繊維の表面はガラス繊維の場合と異なり親水性を有しているため通常ガラス繊維に行われているサイジング等の処理は炭素繊維には用いられないが、前記混合物のうち限定された組成範囲内においてのみ炭素繊維と化学的結合能を有する処理工剤となり得るものである。すなわち前記耐熱性樹脂1部に対しアルキルシラン類を10～150部の好ましくは40～150部（容積表示）の組成を有する混合物を用いる。

(8)

本発明での特定組成の混合物が炭素繊維と化学的結合能を有するのは熱硬化性樹脂とアルキルシラン類が化学的に結合した組成物を形成しこの組成物が炭素繊維と化学的結合能を有するためと思われる。例えば空気酸化した炭素繊維にアルキルシラン類のみを附着させた場合は処理工効が見られずかえって性能が低下することがあるが、本発明の混合物においては逆に性能とくにマトリックスと炭素繊維の接着性を向上することからも明らかである。

前記混合物はそのままでも水に分散してエマルジョンを形成しうるが、エマルジョンの安定性を増すために界面活性剤を用いることは好ましいことである。界面活性剤としては通常用いられるものであれば本発明に適用できるが、水溶性のものが好ましい。界面活性剤の量は過多であると炭素繊維とマトリックスとの接着性を低下するのみで水100部に対し、α1部以下とすることが好ましい。また前記混合物量は過多であると処理工効の柔軟性が失われるので、

(9)

水100部に対し3部以下、好ましくはα01～2部とする。

水性エマルジョンを炭素繊維に接触せしめる方法としてはエマルジョンに直接浸漬するか、ローラーを介して塗布するかあるいはエマルジョンを炭素繊維に吹き付ける等の方法が例示されるが、これらに限定されるものではない。また本発明における処理は水系で行うために工業的に利用価値が大きく炭素化工程、熱硬化工程さらには表面処理工程後にこれら工程に連続して行うことができる。

処理炭素繊維には水分が含まれるので、加熱時により乾燥する。得られた炭素繊維はそのままでも使用可能であるが、市出しの必要がある場合は、乾燥空気を吹き付けるか、あるいは逆に吸引したり、ローラーにはさみながら一定の巾に調整して巻き取る。

本発明によれば、得られる炭素繊維はハンドリング性に優れており、樹脂、ガラス等のセラミックスおよび金属に充満して成形することが

(10)

容易になりその工業的価値は大きい。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例 1

ホリアクリロニトリル系樹脂を耐炭化処理を加し炭素繊維の2000部の濃度でちゅう液中で加熱して得た炭素繊維を用いた。

加にエポコート 28 (シエル化学製エポキシ樹脂) / 加と γ -アミノプロピルトリエトキシシラン / 60部の混合物0.200を、ポリオキシエチレン/ニルフェニルエーテル硫酸エステル0.05部加加が溶液に溶解しなから混合してエマルジョンを得た。このエマルジョンに炭素繊維を連続的に浸漬したを150℃で3分間加熱乾燥し、エアリッカーを用いて分離しなからホビンに巻取つた。得られた繊維は柔軟性を有しながら毛羽立ちが認められなかつた。この繊維をエポキシ樹脂に含浸し自動的に金型に巻付けて成形したが、形状は極めて安定に行い得る成形品の表面は光らなかつた。

(1/1)

た他は実施例1と同様に処理した。得られた炭素繊維を分子量20000のポリエチレンテレフタレート溶液液中に連続的に供給し、ダイスを通して押し出したところ、毛羽立ちがなく安定にペレットが得られた。このペレットを成形して厚さ2mmの板を作り巾10mm、長さ15mmの切片を切り出し東洋精微製ダインスタットスターで曲げ強さを測定したところ2200kg/cm²の高い値を得た。破断面には繊維の露出が認められず繊維とマトリックスとの接着性は良好であつた。

比較例 2

実施例2において未処理炭素繊維を用いて押し出したところダイスのところで毛羽が発生ししばしば切断した。得られたペレットから作つた切片の曲げ強さは650kg/cm²であり、破断面には露出た繊維が多く認められた。

実施例 4

(1/3)

一方処理しない炭素繊維を前記と同様に成形したところ毛羽立ちが著しく成形品の表面はざらざらであつた。

比較例 1

実施例1において γ -アミノプロピルトリエトキシシランの量を4部にしたところ安定なエマルジョンは得られなかつた。

比較例 3

実施例1においてエマルジョンを γ -アミノプロピルトリエトキシシランの3容量の水溶液を用いたところ処理繊維は剛直でありハンドリング性に欠けていた。

実施例 3

実施例1においてアルキルシラン類として β -ジメチルエポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランを用い、界面活性剤としてポリエチレングリコールモノラウリルエーテルを用い

(1/2)

ホリアクリロニトリル系樹脂に耐炭化処理を加しアルゴン中で1500℃まで加熱した炭素繊維600部で4.5分間空気酸化した炭素繊維を連続的に下記の組成のエマルジョンに含浸し150℃で3分間加熱乾燥した。

ポリライト J-984 200部

(大日本インキ化学工業製不飽和ポリエステル樹脂)

γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

0.3部

J-127 200部

(旭電化製ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン系界面活性剤)

水 100部

このエマルジョンは長期間安定であり、また得られた繊維には毛羽が認められなかつた。

本発明による繊維を、前記不飽和ポリエステル樹脂100部、ベンゾイルパーオキサイド9部、ナフテン酸コバルト0.5部の混合液中に含浸し金型に入れ50℃で12時間加熱硬化した。棒から切片を切り出し東洋精微製引張り強度

(1/4)

- ・試験機テンションリミターにより剪断試験を行つたところ層間剪断強さは 2.1 kg/cm^2 であつた。
- ・一方比較のために不飽和ポリエステル樹脂を用いずに前記同様の処理を行つた試料には毛羽が認められなかつたが層間剪断強さは 1.1 kg/cm^2 であつた。

比較例 4

実施例4におけるエマルジョン中の不飽和ポリエステル樹脂の量を0.1部とした他は実施例4と同様に行つたところ、エマルジョンの安定性が悪く、得られた繊維から作つた糸の層間剪断強さは 0.9 kg/cm^2 という低い値であつた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉沢敏夫

(18)

手続補正書

昭和49年 2月12日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示

特開昭49-2557号

2. 発明の名称

炭素繊維の処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋2の8

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 清水三郎
金澤 三

4. 代理人

東京都中央区京橋2の8

三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉沢敏夫

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

前記以外の発明を

広島県大竹市西条3丁目5の2

吉沢敏夫

(2)

(1) 明細書第4頁第10行の「/200℃」を「800℃」に訂正する。

(2) 同第9頁下より第3行の

「低下するのみで」を「低下するので」に訂正する。

(3) 同第10頁下より第4行と第3行の間に次の字句を挿入する。

「勿論前記中出し操作は本発明による処理を施す前、もしくは施しながら行うことは可能である。」

(4) 同第11頁第12行と第13行の間に次の字句を挿入する。

「実施例5」

実施例4において界面活性剤F/27を用いながつた他は実施例4と同様に行つたところ、得られた繊維は毛羽がなく、層間剪断強さは 2.5 kg/cm^2 であつた。